

003660851

WPI Acc No: 1983-20831K, 198309

XRAM Acc No: C83-020315

Simultaneous prodn. of beta silicon carbide and stabilised zirconia -  
from zircon sand powder, carbon powder and powder of oxide of calcium  
magnesium or yttrium

Patent Assignee: SHOWA DENKO KK (SHOW )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58009808	A	19830120				198309 B

Priority Applications (No Type Date): JP 81107950 A 19810710

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58009808	A	4		

Abstract (Basic): JP 58009808 A

Zircon sand powder, carbon powder and powder of at least one of CaO, MgO, Y2O3 or a compound, forms the oxide on heating, are mixed and granulated. Carbon granules are placed around the prepared granules and heated at 1500-2100 deg.C under non-oxidative atmos. so that silica component of the granules becomes gaseous silicon oxide to be removed from the granules. The gaseous silicon oxide is reacted with carbon granules to produce beta-SiC while in the granules, solid solution is formed, thus stabilised zirconia is produced.

Beta-SiC micropowder is used for beta-SiC sintering material or deoxidising agent for steel. ZrO<sub>2</sub> is used for refractories, and abrasives etc.

Title Terms: SIMULTANEOUS; PRODUCE; BETA; SILICON; CARBIDE; STABILISED; ZIRCONIA; ZIRCON; SAND; POWDER; CARBON; POWDER; POWDER; OXIDE; CALCIUM; MAGNESIUM; YTTRIUM

Derwent Class: E32; E36; L02; M24

International Patent Class (Additional): C01B-031/36; C01G-025/02; C04B-035/56

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-P06; E35-L; L02-E09; L02-F04; L02-G08; L02-H02A ; M24-C02

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58—9808

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup> C 01 B 31/36 C 01 G 25/02 C 04 B 35/56	識別記号 1 0 1	序内整理番号 7310—4G 7202—4G 7158—4G	⑬ 公開 昭和58年(1983)1月20日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	---------------	---	---

(全 4 頁)

④  $\beta$ —SiCと安定化ジルコニアを同時に製造する方法

②特 願 昭56—107950

②出 願 昭56(1981)7月10日

②發明者 吉田保夫

横浜市磯子区汐見台3—2—32  
03—343号

②發明者 沢村建太郎  
塩尻市大字宗賀545—2 昭和社  
宅104

②出願人 昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9  
号

②代理人 弁理士 志賀正武

### 明細書

#### 1. 発明の名称

$\beta$ —SiO<sub>2</sub>と安定化ジルコニアを同時に製造する方法

#### 2. 特許請求の範囲

- (1) ジルコンサンド粉末と炭素粉末及び $ZrO_2$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ から選ばれた少なくとも1種の酸化物粉末又は加熱によりこれらの酸化物となる化合物粉末とを混合造粒し、その造粒物の周囲に炭素粉状物を配置し非還元性雰囲気下で1500～2100℃の温度範囲で加熱することにより、造粒物中のシリカ分を気相のシリコン酸化物にして造粒物外に放出し、それを炭素粉状物と反応させて $\beta$ —SiO<sub>2</sub>となし、造粒物中には実質的に前記配合物の少なくとも1種が固溶した安定化ジルコニアを残させ、この両を分離することからなる $\beta$ —SiO<sub>2</sub>と安定化ジルコニアを同時に製造する方法。
- (2) ジルコンサンド粉末と炭素粉末と共に混合造粒する酸化物粉末が、熱分解によつて酸化物となる

$Ca$ 、 $Mg$ 、 $Y$ の化合物である特許請求の範囲第1項記載の $\beta$ —SiO<sub>2</sub>と安定化ジルコニアを同時に製造する方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジルコンサンドを原料として $\beta$ —SiO<sub>2</sub>と安定化ジルコニアを同時に製造する方法に関する。

$\beta$ —SiO<sub>2</sub>は一般にシリカ(SiO<sub>2</sub>)と炭材を混合し、加熱することにより製造されている。生成物は微粉末として得られる。

この $\beta$ —SiO<sub>2</sub>微粉は、近年機械構造材料として注目されている $\beta$ —SiO<sub>2</sub>焼結体の原料として用いられる他、鉄鋼の脱酸剤としても用いられる。

$ZrO_2$ は、高融点、高硬度を有し、耐火剤、研削材、発熱体電子材料等に用いられる。その製法は通常ジルコンサンドと炭材を混合し、アーケートで焼成する方法が採られている。ジルコンサンドにその中の $SiO_2$ 分を還元して $SiO$ にする割合の炭材を配合し、燃焼して $SiO_2$ 分は $SiO$ ガスとして炉外に排出し、 $ZrO_2$ を残留させるものであ

る。

しかし、この方法はアーク炉であるため、多大のエネルギーを要し、また排出された  $\text{SiO}_2$  は酸化して  $\text{SiO}_3$  として回収されるが、その回収も容易でない。

また、 $\text{ZrO}_2$  は昇温すると 1000℃ 近傍で单晶から正方晶に変化し、これに伴つて収縮する性質を有する。この体積変化は、温度変化に伴つて可逆的に行なわれる所以ひび割れ等などの原因となる。

このため、従来  $\text{ZrO}_2$  を耐火材等に使用する場合には、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  の少なくとも 1 種を 10~28 モル% 添加し、高温焼成して溶融、固溶化し、低温域においても正方晶を保持する状態、所謂安定化状態として用いている。

ところで従来の安定化法は、多大のエネルギーを消費して製造した  $\text{ZrO}_2$  に所定量の  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等を添加して、焼結あるいは電融などを行なつていたので、さらに多量のエネルギーを消費する欠点があつた。

本発明は、ジルコンサンドを脱珪して、得た  $\text{ZrO}_2$  が脱珪時に活性であり、容易に  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等と固溶体をつくることを知り、この知見に基づいて完成されたものでジルコンサンドを原として、 $\beta-\text{SiO}_2$  と安定化  $\text{ZrO}_2$  とを容易に分離可能な形態で生成させ、一挙に  $\beta-\text{SiO}_2$  と安定化  $\text{ZrO}_2$  とを得る方法である。

即ち、本発明は、ジルコンサンド粉末と炭素粉末及び  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物粉末とを混合造粒し、その造粒物の周囲に炭素粒状物を配置し、非酸化性雰囲気下で 1500~2100℃ の温度範囲で加熱することにより、造粒物中のシリカ分を気相のシリコン酸化物にして造粒物外に放出し、それを炭素粒状物と反応させて  $\beta-\text{SiO}_2$  となし、造粒物中には実質的に前記配合物の少なくとも 1 種が固溶した安定化ジルコニアを残留させ、この両者を分離することからなる  $\beta-\text{SiO}_2$  と安定化ジルコニアを同時に製造する方法である。

以下本発明をさらに詳しく説明する。

ジルコンサンドは、通常殆んどジルコン ( $\text{ZrSiO}_4$ ) からなる鉱物で、偏重で 1% 以下の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  等の不純物を含有している。

このジルコンサンドを粉碎して粉末とする。粒度は造粒物の強度及び反応性を高めるため細い程よく、少なくとも 74μ 以下位にする必要がある。好ましくは 44μ 以下である。

炭素粉末は石油コータス、石炭コークス、木炭等殆んどの炭材が使用でき、粒度はジルコンサンドと同様である。

また安定化剤は、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  の酸化物は勿論使用出来るが、熱分解によつて得られる酸化物の方が活性である。また、その熱分解温度は、 $\text{ZrO}_2$  の生成温度に近い程生成した酸化物の活性が有効に利用出来て好ましい。

熱分解した時点で活性な酸化物が得られる化合物としては、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等があるが、分解時有害ガスを発生しない炭酸塩が好んで使用される。

上記ジルコンサンド、炭材および安定化剤は、

それぞれ別個に粉碎した後混合してもよいが、混合粉碎してもよい。粉碎機は、いずれの場合もボールミル、振動ミル、遠心ロールミル等が使用される。

混合粉末の造粒には、パンペレタイザー、マルメライザー、ブリケットマシン等が使用され、その際微粉、 $\text{CMO}$ 、 $\text{PVA}$ 、アラビヤゴム等の水溶液を一次結合剤として使用してもよい。造粒物の大きさは 2~15mm の範囲で選ぶのが適当である。この範囲内で、後述する生成物の分離を考慮して造粒物の周囲に配置される炭素粒状物の大きさとの関連で選定することが望ましい。造粒物の大きさが 2mm より小さいとジルコンサンド、炭素および安定剤の各粉末との均一混合がむずかしく、生成する CO ガスの通気性も悪化する。また 15mm より大きいと、造粒物内部での反応速度が遅くなり、さらに気相のシリコン酸化物が放出しにくくなる。

ジルコンサンドと炭素との混合割合は重要で、これは生成物、特に造粒物に残留する生成物の組

揮散させるばかりでなく、揮散した $\beta$ -SiOと反応して $\alpha$ -SiOとなり、 $ZrO_2$ ペレット中に残存する。

安定化 $ZrO_2$ を耐火材として利用する場合には、多少 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $ZrO$ 等が含まれても支障がない場合がある。また $ZrO$ は、酸化処理すれば容易に $ZrO_2$ (单斜晶)にすることが出来る。

上記の事から、安定化 $ZrO_2$ に混入する成分を低くしたい場合には、 $ZrSiO_4$  1モルに対し $O$  1~1.2モルの範囲が好ましく、混入成分がある程度許容される場合には0.8~2.0モルの範囲が適する。

本発明においては、造粒物の周囲に炭素粒状物を配置することが特徴である。炭素粒状物は、造粒物から放出された $SiO$ ガスと反応し、 $\alpha$ -SiOとなる。その反応は次式である。



従つて、炭素粒状物は反応性が大きいものが望ましい。またこの場合の反応で注目すべきことは、炭素粒状物の表面から次第に内部に向つて反応が進行し、従つて途中においては、粒状物の表面が

成を考慮して、定める必要がある。造粒物内の反応は基本的に次式と考えられる。



一般に $SiO_2$ とOの反応は、最初に $SiO$ ガス生成反応が起ると云はれており、本発明においては $SiO_2$ 分は $SiO$ を主体とする気相のシリコン酸化物となつて造粒物外に放出されると考えられる。(以下気相のシリコン酸化物は $SiO$ ガスという。)

上式のようにジルコンサンドとOの反応において、 $ZrO_2$ と $SiO_2$ を完全に分離する理論量は等モルであるが、実際の反応においては、原料混合の多少の不均一性があるので、ある程度の幅を持たせることができ。しかし安定化剤に $CaO$ 又は酸分解によつて $CaO$ を生成するものを使用する場合は、ジルコンサンドに対するOの割合はさらに重要となる。すなわち、 $ZrSiO_4$  1モルに対しOが1モル以下であると、 $ZrO_2$ ・ $SiO_2$ 中に $SiO_2$ が残留し、これが $CaO$ と反応して安定な $Ca_2O$ ・ $SiO_2$ を形成する。またOが2モル以上になると $ZrO_2$ ・ $SiO_2$ 中の $SiO_2$ を $SiO$ として

$\alpha$ -SiOで被覆された状態が形成されることである。そして $SiO$ ガスが充分存在しておれば最後には殆んど全部を $\alpha$ -SiOとすることも可能と思われるが、実際には、 $SiO$ ガスの通気性の問題等によりOは残る。炭素粒状物の中心部まで反応させようとすると $SiO$ ガスが捕捉されないで、系外に逃散する分が生ずるので、炭素粒状物は過剰に用いることが望ましい。 $\alpha$ -SiOとOの分離は、例えばOを燃焼等により除去すればよく、簡単であり、過剰のOの存在は何ら障害にならない。従つて炭素粒状物はジルコンサンドの $SiO_2$  1モルに対し2~5モルの範囲が適当である。

上記説明から明かなように、 $SiO$ ガスは炭素粒状物に吸収されて反応が進行する。従つて炭素粒状物は気孔率が高く表面積が大きいものが望ましい。具体的には木炭、活性炭等或いは微粉炭を造粒したものが好適である。比表面積で表わすと、100m<sup>2</sup>/g以上のものが望ましい。また反応性からは黑鉛化度が低いものがよい。粒状物は、カーボンブラック等の末を造粒して用いることも

出来る。

$\alpha$ -SiOは炭素粒状物の表面から生成し、内部に進行するが、生成率に関係なく、生成物の大きさは初めの炭素粒状物の大きさと同じである。そして内部にOを保持した $\alpha$ -SiO粒状物は、強固であり、取扱い中に壊れることがない。この性質を利用して $\alpha$ -SiOと安定化 $ZrO_2$ を分離することができる。すなわち上記した如く、 $\alpha$ -SiOは反応後も元の炭素粒状物の大きさを維持しており、一方ジルコンサンド造粒物は通常O、 $SiO_2$ が放出され、この過程で壊れて粉化する。したがつて、粒度の差によつて容易に分離することが出来る。しかしジルコンサンド造粒物が粉化しない場合もあるので、あらかじめジルコンサンド造粒物と炭素粒状物の両者の粒径に差を持たせ、造粒物が粉化しない場合でも分離出来るように、炭素粒状物をジルコンサンド造粒物より大きくしておくる必要がある。具体的には5~20mmの範囲で造粒より粒径の大きい炭素粒状物を選ぶのが好ましい。

また分離は比重差によつても可能である。 $\beta$ -S1Oの比重は安定化 $ZrO_3$ よりかなり小さいので $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ と $ZrO_3$ の固溶体に一部S1O、 $ZrO_3$ 等が複合したとしても、両者の比重分離は可能である。この場合には、特にジルコンサンド造粒物の粒径に差をつけなくてもよい。両者を粉碎し、Oを燃焼した後比重差(比重板)によつて分離する。

炭素と安定剤を混合したジルコンサンド造粒物と炭素粒状物は、できるだけ均一に分散させ、次にこれを加熱する。加熱装置は、特に限定されるものではなく、非酸化性雰囲気で加熱できるものであればよい。原料中心部に発熱体を設け、その周囲を加熱する。 $\beta$ -S1O製造において用いられている所謂アソシン炉方式によつても可能であるが、未反応原料が残らないように外周部を反応させることが必要である。これは未反応原料と生成物の分離が面倒となるからである。最も温ましい加熱炉は例えば黒鉛円筒反応容器を横にし、その外側に黒鉛発熱体を配置し、容器の上部より原料を投入

し、下部より生成物を取出す方式である。これによれば連続化が可能である。この装置は、シリカ原料とする $\beta$ -S1Oの連続製造で使用される公知の装置を用いることができる。発生するCOガスの回収、生成物導出部の気密機構は常法に従つて設けられる。

反応帯は、COガス等を含む非酸化性雰囲気であり、その温度は1400~2100°Cである。前記した反応を進行させるには最低1400°Cは必要であり、また上限を2100°Cとしたのは、この温度を超えると安定化 $ZrO_3$ 造粒物中のS1O生成量が多くなるからである。その理由は次のように推定される。 $\beta$ -S1Oから $\alpha$ -S1Oに転換するには、一旦気相(S1O)を経ると云われており、この気相が安定化 $ZrO_3$ にも侵入し、そこで $\alpha$ -S1Oが生成することによる。

本発明において、生成するS1Oは大部分 $\beta$ -S1Oであるが、一部 $\alpha$ -S1Oが混晶してもよい。 $\beta$ -S1Oから $\alpha$ -S1Oへの転移する割合は温度と時間によつて決まる。

$\beta$ -S1Oを主体とする生成物及び安定化 $ZrO_3$ を主体とする生成物は、粒度差、比重差により容易に分離できる。

上記のように本発明によれば、ジルコンサンド、O、および $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ の混合物を非酸化性雰囲気で加熱することにより $\beta$ -S1Oと安定化 $ZrO_3$ とを一挙に得ることが出来る。

次に実施例を示して本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

ジルコンサンド、オイルコークス、炭酸カルシウムをそれぞれ4.4%以下に粉碎し、所定量を配合し、ベンペレメイヤーを用いて3~5mmに造粒した。またオイルコークスを6~10mmに細分けし、上記混合造粒物と均一になるよう充分混合した。

この混合物を黒鉛発熱体堅型炉で1800°C、滞留時間1時間の条件で連続操作した。

生成物のうち混合造粒物は茶黄色を呈しX線解析の結果正方晶のジルコニアと同定された。また6~10mmのオイルコークスは元の形状を保ち、

緑色を呈し、 $\beta$ -S1Oと同定された。

#### 実施例2

安定化剤として $Y_2O_3$ を使用した者は、実施例1と同じ手法で行なつた。その結果、安定化ジルコニアと $\beta$ -S1Oを同時に得ることが出来た。

出版人 昭和電工株式会社

代理人弁理士 東賀正義

